PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 2002148809 Þ

(43) Date of publication of application: 22.05.02

(51) Int. CI G03F G03F 7/38 7/095

H01L 21/027

(22) Date of filing: (21) Application number: 14.11.00 2000346331

(71) Applicant:

VICTOR CO OF JAPAN LTD

DAIKO TAKASHI

(72) Inventor:

(54) METHOD FOR PRODUCING RESIST SUBSTRATE AND RESIST SUBSTRATE

(57) Abstract:

agent in a resist film. PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a resist substrate having enhanced resolution and accurately forming a fine pattern by uniformly imparting a concentration gradient to a photosensitive

step for removing the water-soluble polymer 3. A concentration gradient is imparted to a photosensitive agent in the photosensitive resist 2 in the thickness substrate comprises a first step for applying photosensitive resist 2 to a substrate 1, a second step for laminating a water-soluble polymer 3 on the photosensitive resist 2, a third step for baking the substrate 1 with the photosensitive resist 2 and the water-soluble polymer 3 laminated thereon and a fourth direction. SOLUTION: The method for producing the resist

COPYRIGHT: (C)2002, JPO

(E)-2-(E) (D) --(B) → 1 (v) (C) ~ 1

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特]開2002—148809

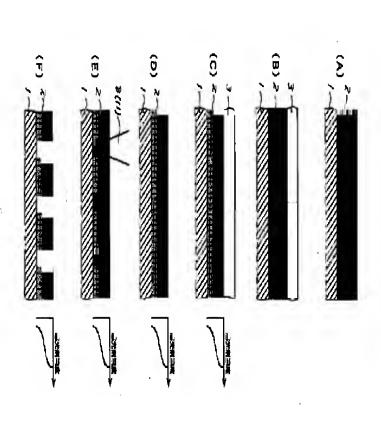
(P2002-148809A) 期日 平成14年5月22日(2002.5.22)

(51)Int.Cl.7							
機別部1号	9 BA20 CA20 DA01 3	2H096 AA25 BA09 EA04 GA08 5F046 AA28 JA22					
機別部号) DA03 DA09 DA15	AD03 BJ10 DA36 EA10					
一		日本ピクター祭3 2H025 AA02 AA03					
一	川区守屋町3丁目12番	高志 川県横浜市神奈J		(72)発明			
一			去				
機別部時	任 川区守屋町3丁目12番	ピクター株式会/ 川県横浜市神奈J	在 存 条		平成12年11月14日 (2000. 11. 14)	A H	(22) 日[[]
機別部号 FI FI 7/095 501 C03F 7/095 7/38 501 H01L 21/30	Ţ	04329			特願2000—346331(P2000—346331)	部号	(21) 出廳
横別記号 F I F I 7/095 50 1 C 0 3 F 7/095 7/38 50 1 H 0 1 L 21/30 H 0 1 L 21/30	OL (全 7			香			
機別記号 FI 7/095 5 0 1 C 0 3 F 7/095 7/38 5 0 1 7/38 H 0 1 L 21/30 H 0 1 L 21/30	ω	~					
機別部号 F I		g					H 0 1
機別部号 FI 7/095 501 C03 F 7/095	1 2 H O 9 6	5. 0	7/38		501	7/38	
裁別記号 下 I	1 2 H O 2 5	5 0		C 0 3 F	501		G 0 3
	デーマコート* (参考)				截 明記号	C1.7	(51) Int.
	三5月22日(2002.5.22)		(43)2				

(54) 【発明の名称】 レジスト基板の製造方法及びレジスト基板

(57)【要約】

【課題】 レジスト膜中の感光剤に濃度勾配を均一に形成させることで解係度を高め、微細なパターンを精度良く形成させるレジスト基板の製造方法を提供する。【解決手段】 基板1に感光性レジスト2を塗布する第一の工程と、前記感光性レジスト2の上に水溶性ポリマー3を積層する第二の工程と、前記感光性レジスト2の上に水溶性ポリスト2と水溶性ポリマー3が積層された基板1をベーキングする第三の工程と、前記水溶性ポリマー3を除去する第四の工程とよりなり、前記感光性レジスト2の感光剤に厚み方向の濃度勾配を持たせることを特徴とする。



記感光性レジストの感光剤に厚み方向の濃度勾配を持た 記水溶性ポリマーを除去する第四の工程とよりなり、前 する第二の工程と、前記感光性レジストと水溶性ポリマ すること 【請求項1】 基板に感光性レジストを塗布する第一の工 が積層された基板をベーキングする第三の工程と、前 前記感光性レジストの上に水溶性ポリマーを積層 を特徴とするレジスト基板の製造方法。

80℃以上180℃以下であることを特徴とする請求項 【請求項2】前記第三の工程におけるベーキング温度が 記載のレジスト基板の製造方法。

【請求項3】請求項1記載のレジスト基板の製造方法に り形成されたことを特徴とするレジスト基板、

【発明の詳細な説明】

[0001]

において用いられるレジスト基板の製造方法及びレジス 液晶素子あるいは光ディスクのマスタリングプロセス等 下基板に関するものである。 【発明の属する技術分野】本発明は、半導体集積回路や

[0002]

に従って被加工基板をエッチングするいかゆるリソグラ フジストパターンや形成した後、そのフジストパタ スト)を光、電子線あるいはX線で露光し、現像により 【従来の技術】半導体集積回路や液晶素子等のパターン形成には、被加工基板上に塗布された感光性樹脂(レジ 7 7 1 ·技術が用いられている。 (

拡散工程を繰り返すことにより製造されている。 膜形成工程と、シリコンウェハー等の被加工基板上にフ 【0003】ところで、10、121、1121等の半導体集積回路は、酸化、CVD、スパッタリング等の薄 ステッパ等により所望のパターンを露光した後、現像、 エッチングを行うリングラフィー工程やイオン注入等の ォトレジストを塗布し、フォトマスクを用いた縮小投影 【0003】ところで、

【0004】このようなフォトリソグラフィー工程により形成されるフォトレジストパターンの最小図形サイズは、半導体集積回路の高速化、高密度集積化に伴い、ま あらゆる可能な改良が追求されている。 すます微細にしてから高精度なパターン形成技術が要求 されており、そのレジストパターン形成技術において Ç.

に応じた所定の照射量で所定波長域の電磁波、例えば、 的に照射して露光する。その後、場合によっては水によ 紫外線、所定エネルギーの粒子線あるいは電子線を選択 類に応じてプリベークを行う。冷却後、レジストの種類 るプリウェット行程を経て、レジストの種類に応じた現 【0005】徐朱技統によるワツストパターン形成プロセスを、図5に示す。図5に示めれるように、徐朱浜でも こで、プリウェットとは、純水またはその直後の現像 まず被処理基板上にレジストをスピン塗布し、溶媒、基板との密着性向上を目的として、レジストの種 所望のレジストパターンが形成される。

に用いられる現像液によるレジスト表面のウェット処理

【0006】一方、光ディスクのシスタリングプロセスにおいては、ワンズで焦光させたワーザーに一ムをレジストに直接露光、現像することによって、ピットと呼ばれる信号パターンやグルーブと呼ばれる紫内溝を形成して、" ている。

【0007】図3は、前者のパターン形成方法であるライン&スペースのパターンを形成する際の露光の状態を示す説明図であり、1は基板、6はレジスト、7はフォトマスク、8はレーザー光であり、併せて光の強度分布 も示している。

【0008】1の図3に示されるように、ライン&スペースのパターンの形成においては、フォドマスクフを通して露光を行う際に、光の回折や設乱によって適光されている部分にまで光が回り込んでしまい、1のため、復識なパターンを解像するのが困難であるという難点がある。
【0009】また図4は、後春のパターン形成方法である光ディスクのマスタリングプロセスにおいて、ピッド(あるいはグルーブ)パターンを形成する際のアーギードーム。9は対物アンズであり、11はアーザードーム、9は対物アンズであり、年セペアーザードーム、2は対物アンズであり、年セペアーザーに一ム、1は対物アンズであり、年セペアーギーに一ムスポット内の光の強度分布やも示している。可図(A)共通する部分には同一の番号や付している。同図(A) に、小さなピットを形成するためにはパワーを下げなければならないが、パワーを下げた場合には、光の強度が不十分となってピットが形成できず、解像不良となって **形成やそれぞれ示している。この図4に示されるよう** は大きなピットの形成を、同図(B)は小さなピットの

によれば、レジストの解像度を上げるベイレジストの感光剤に膜厚方向の濃度勾配を持たせる、つまり、感光剤濃度がレジスト表面付近が最も高く、基板界面付近が最も低いという状態を作り出す手法が開示されている。このような濃度勾配を形成することによって、レジストの表面側に大きな吸収をもたせることができ、これによってCEL(Contrast Enhancement Layer)プロセスと同様に、感光による感光剤の分解に基づく透明化が光のコントラストを増強して解像度を高めることができるのであ ば、特開平5-144693号公報、特開平4-347862号公報等により解決する方法が提案されている。その1つの解決方法である特開平5-144693号公報 【0010】このような従来の問題点に対して、例え

は、フヅスト表面に向かって溶解促進剤の濃度が連続的に減少するような勾配を形成することによって、表面に 剤の濃度勾配を形成する手法が開示されている。これ 【0011】また,他の解決方法である特開平4-34 62号公報によれば、レジストに添加した溶解促進

ラストのパターンを得るという方法である。 近づくほど現像液に対する溶解速度が低下し、高コント

2号公報では、濃度勾配を形成させる方法がいくつか具 開平5-144693号公報および特開平4-34786 体的に開示されている。 【発明が解決しようとする課題】ところで、上述した特

高いレジストを塗布する方法が示されている。とこ 光剤濃度の低いレジストを塗布した上に、感光剤濃度の 開始位置と終了位置とで溶解時間に差が生じることになる。その結果、基板面内で濃度勾配を均一にすることが は、感光剤の濃度勾配を形成する方法として、基板に感 ると、その滴下した位置から先に塗布してある感光剤濃 が、この方法では感光剤濃度の高いレジスト液を滴下す できないという問題が生じる。 **度の低いレジスト膜の溶解が始まってしまっため、滴下** 【0013】まず、特開平5-144693号公報で

してしまい、濃度勾配が形成されないという問題も りをした場合は先に塗布したレジスト膜はほとんど溶解 レジスト膜厚が100mm前後と非常に薄いので、レジ した場合、レジスト膜の溶解力も高くなるので、重ね塗 スト液もかなり薄めて塗布することになる。このように 【0014】さらに、マスタリングプロセスの場合は、

剤濃度が高くなるだけであり、濃度勾配が形成される する、いわゆる難溶化処理も濃度勾配を形成する方法と レジストを塗布した後その表面をアルカリ現像液で処理 して示しているが、難溶化処理の場合、 【0015】また特開平5-144693号公報では、 表面付近の感光 7

を政密に管理する必要がある。膜厚が薄い場合は、さらに厳密にする必要がある。さらに、溶解促進剤という特殊な添加物を添加しなければならず、その選択も難し るという方法を示しているが、蒸発という現象を利用するため、ベーク温度・時間、室内の温度・温度等の条件 面から溶解促進剤を蒸発させることで濃度勾配を形成す 【0016】一方、特開平4-347862号公報で レジストを塗布した後高温ベークを行いレジスト表

ば、レジストに含まれている成分に濃度勾配を形成させる方法には、勾配が不均一、あらゆる膜厚に対応できな い等の問題が存在していた。 【0017】このように従来のパターン形成方法によれ

ることにより解像度を高め、微細なパターンを精度良く形成させること及び精度良く形成された微細なパターンを有するレジスト基板を提供することを目的としてい り、レジスト膜中の感光剤に濃度勾配を均一に形成させ 方法は、上記問題点にしいて鑑みてなぶわたものであ 【0018】そこで、本発明になるレジスト基板の製造

【課題や解決するための手段】本発明に係る請求項1記載の発明は、基板1に感光性レジスト2を塗布する第一の工程と、前記感光性レジスト2の上に水溶性ボリマー3を積層する第二の工程と、前記感光性レジスト2の長れな溶性ボリマー3を積層する第一の工程と、前記感光性レジスト2の感光到に厚み方面の濃度勾配を持たせることを特徴とする。【0020】本発明に係る請求項2記載の発明は、請求項1記載のレジスト基板の製造方法において、前記第三の工程に対けるベーキング温板が80℃以上180℃以下であることを特徴とする。【0021】本発明に係る請求項2記載の発明は、請求項1記載のレジスト基板の製造方法で形成されたレジスト基板の表明な、請求項1記載のレジスト基板の製造方法で形成されたレジスト基板の表明な、計算を項1記載のレジスト基板の製造方法で形成されたレジスト基板の形態】以下に述べる実施のを流行図面に基づいて説明する。会お、以下に述べる実施のは本発明の好適な異体例であるから、技術的に好ましい、費々の限定が付されているが、本発明の知適などい限り、これらの態様に限られるものではない。【0023】以下、本発明の好きしい実施の形態につき認明において特に本発明の好きしい実施の形態につき初の変換にておいて、主要部となる感光到の濃度勾配表成方法を示す説明図、図2は、図1(C)のプロセスにおけるレジスト環内の축子を示す機式図であるいは石英等の基板1に、所定の膜厚となるように、溶剤で着まれたナフトキノンジアジド/人式ラック采のボッ型レジストを塗布し、レジスト膜2を形成する

レジスト膜2の上にスピンコート法等の方法により塗布する(B)。そして、この栄態でプリベークを行うことで、アジスト膜2中の後述する感光剤5が上方へと拡散し、濃度勾配が形される(C)。その後水洗で水溶性ボリマー3を除去し、再度プリベークを行うことでレジスト膜2中の残留溶媒を除去する(D)。
【0026】以上のようなプロセスによって、レジスト膜2中の前記した後述する感光剤5の濃度が、レジスト膜2の表面側で高く、基板1側で低いという濃度勾配が形成されたレジスト基板10を存製することができる。【0027】ここで、本実施例による感光剤5の濃度勾配形成のメカニズムについて説明する。図2は、前記した初へ図1(C)のプロセスにおけるレジスト膜2内の様子を示す模式図である。なお、説明の都合上、ベース様子を示す模式図である。なお、説明の都合上、ベース 【0025】次に、波震材料として水に溶解させたPVA(ポリビニルアアリュール)準の水溶柱ポリマー3を、レジスト膜2の上にスピンコート半年・十二

樹脂たあるノボラック樹脂は図示していない。

火溶性ポリマー3によって妨げられるので、溶媒4が残 ちにベーク処理を行わず、残存溶媒4が多量に残ってい 【0028】本実施例の最大の特徴は、基板1上に所定量のレジストを強布してレジスト膜2を形成した後、直 存在によってノボラック樹脂が膨潤した状態にあるの より上方に拡散しやすくなる(p)。これは、溶媒4の うすると、レジスト膜2中の感光剤5は、その揮発性に る。このような状態でベークを行うと、溶媒4の蒸発が る状態で水溶性ポリマー3を積層する(a)ことにあ ったままレジスト膜2中の温度が上がることになる。 感光剤5の自由度が増し、動きやすい状態にあるた

非線形に増加する特性を有する感光性膜をレジスト膜2上に塗布するプロセスと同様に、光のコントラストを増強して解像度を上げることが可能となり、緩細パターンの形成において解像度を高めることができるのである。 cement Layer)プロセス、すなわち、感光による感光剤5の分解に基づく透過率の増加が、光量の増加に対して 庾勾配が形成されることになる(c)。このような濃庾勾配を形成することによって、CEL(Contrast Eupan 表面付近の感光剤濃度が高く、基板1側が低いという濃 【0030】なお、図1(C)のプロセスにおけるベークの温度は、80℃から180℃の範囲で行うのが好ま 【0029】従って 、ベーク終了後には、アジスト膜2

は、塗布した際にレジスト膜2上ではじかれてしまい均一に塗布できないケースが多発する他、塗布できたとしても溶媒の蒸発を妨げる効果が乏しくなり、感光剤5の 粘性が高すぎて、 からである。また、70%以上の濃度だと逆に水溶液の 濃度勾配の形成が不十分であるという問題点が発生する 【0031】また、水溶性ポリマー3の濃度は、1%か 70%の範囲であるのが好ましい。1%以下の濃度で 塗布する際に下の フジスト膜2の 膜厚

を妨げることができ、且つ水洗あるいは現像によって除去できるものであれば、水溶性ポリマー3でなくとも良 の限りではない。また、レジスト膜2からの溶媒の蒸発 を変化させてしまうという問題点が発生する。 【0032】水溶性ポリマー3としては、ポリビニルア **ルコールの街、ボラチン、カボイン、フィッシュグルー** た際に、100アジスト膜2を溶かさなこものであれば1 等を用いることができるが、レジスト膜2の上に塗布し

光剤5の濃度勾配によるCEL効果が相乗され、 ずに露光を行えば、CEL材料によるCEL効果と、感光剂5の濃度勾配によるCEL効果が相乗され、さらに を分散させた材料を用いて、水溶性ポリマー **設細なパターンの形成が可能となる。** [003 3】また、水溶性ポリマー3の中にCEL材料 3を除去せ

> 【0034】なお、図1(D)のプロセスにおけるベークの温度であるが、80℃から120℃の範囲に設定した場合に、解像度としては殆ど変化がないことが実験的 行権があられている。

【0035】次に、パターン形成方法につき図1を参照して説明する。前記した如く、従来と同様にシリコン、ガラスあるいは石英等の基板1に、所定の膜厚となるように、溶剤で希釈されたナフトキノンジアジド/ノボラック系のボジ型レジストを塗布し、レジスト膜2を形成する(A)。
【0036】次に、被覆材料として水に溶解させたPVA(ポリビニルアルコール)等の水溶性ポリマー3を、

フジスト膜2の上にスピンコート法等の方法により塗布する(B)。そして、この状態でプリベークを行うことで、フジスト膜2中の後述する感光剤5が上方へと拡散し、濃度勾配が形成される(C)。その後水溶性ポリマー3を除去し、再度プリベークを行うことでレジスト膜2中の残留溶媒を除去する(D)。なお、この場合のプリベークの温度は、前記したと同様の80℃から120℃の範囲に設定すれば良い。 °Cの範囲に設定すれば良い。

【0037】次に、前記レジストに応じた所定の照射量【0037】次に、前記レジストに応じた所定の照射量がレーザ光8(レーザビーム11)を照射して露光を行ない(E)、その後、前記レジストに応じた現像処理を行なら(F)。これにより、所定のパターンが形成され

[0038]

しい。80℃以下だと、前記したレジスト膜2中の感光剤5の拡散が十分に起こらないので濃度勾配が形成されず、また180℃以上だと感光剤5が分解してしまうか

である。

【発明の効果】以上のように請求項1記載の発明は、基板に感光性レジストを塗布する第一の工程と、前記感光性レジストを塗布する第一の工程と、前記感光性レジストの上に水溶性ポリマーを積層する第二の工程と、前記感光性レジストと水溶性ポリマーが積層された基板をベーキングする第三の工程と、前記感光性レジストを除去する第四の工程とよりなり、前記感光性レジストの感光剤に厚み方向の濃度勾配を持たせる、すなわち、感光剤の拡散性を利用して濃度勾配を形成しているので、塗布条件やベーキング温度等の厳密な条件管理が必要なくして均一な濃度勾配を容易に形成することができ、微細なパターンを精度良く形成することが可能となる。

【0039】また、同様に感光剤の拡散を利用するため、数十mm程度の薄膜にも対応することができ、光ディスクのマスタリングプロセス等にも応用が可能であ

【0040】本発明に係る請求項2記載の発明は、前記第三の工程におけるベーキング温度を80℃以上180℃以下に設定したことにより、感光剤に厚み方向の濃度勾配を容易に持たせることができ、微細パターンの形成において解像度を高めることができる。 【0041】本発明に係る請求項3記載の発明は、前記したレジスト基板の製造方法で形成されたレジスト基板の製造方法で形成されたレジスト基板としたことにより、高密度の光ディスクを得ることがで

° SV VA

感光剤の濃度勾配形成方法を示す説明図である。 【図1】本発明に係るレジスト基板の製造方法における

様子を示す模式図である。 【図2】図1(C)のプロセスにおけるレジスト膜内の

光の状態を示す説明図である。 【図3】 ライン&スペースのパターンを形成する際の露

ピット(あるいはグルーブ)パターンを形成する際のフ 【図4】光ディスクのマスタリングプロセスにおいて、

【図面の簡単な説明】

の流れを示す説明図である。 ーザーに一ム廢光の状態を示す説明図である。 【図5】徐朱技徳によるレジストパターン形成プロセス

【符号の説明】

基板

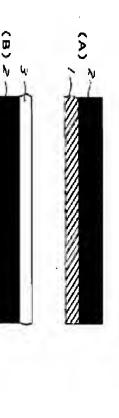
感光在フジスト

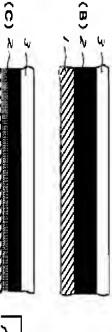
10 10 被覆材料

感光剤

フジスト基板

[図1]



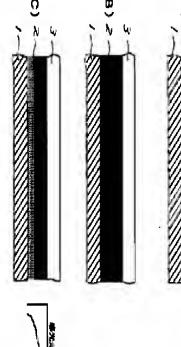


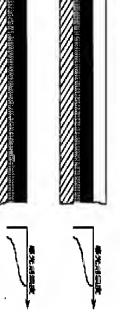


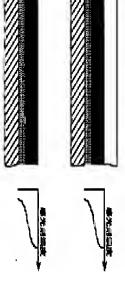




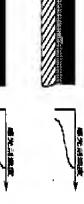
(=)



















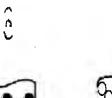


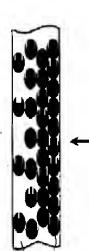




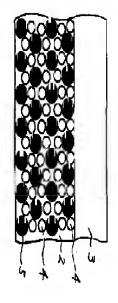




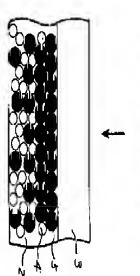






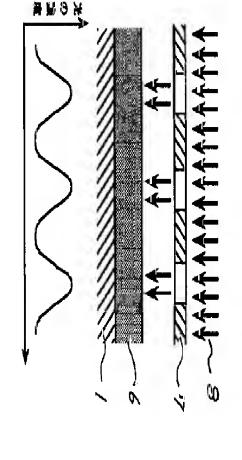


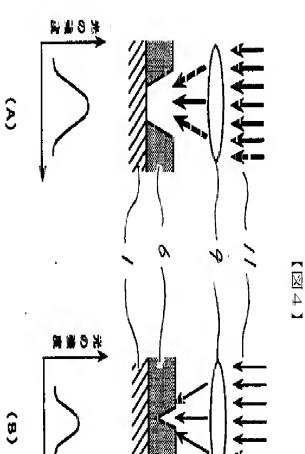
3



<u>^"</u>

[23]





[🗵 5]

